Моделирование формирования азотных терм

Павлов С.Х.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: spavlov@crust.irk.ru

Чудненко К.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: chud@igc.irk.ru

АННОТАЦИЯ: Проведено количественное исследование физико-химических взаимодействий в системе «вода – кристаллическая порода» в условиях формирования азотных терм. На примере образца стандартного гранита, содержащего средние концентрации анионогенных элементов и образца порфирита, в котором все эти элементы реально определены, прослежено формирование состава модельных растворов по степени протекания гидрогеохимического процесса. Установлено, что присутствие компонентов в растворе и их количество определяются составом исходной породы и составом формирующихся твердых фаз. Показано, что именно неоднородность химического состава вмещающих пород в конкретных термодинамических условиях и на определенном этапе протекания физико-химического процесса обуславливает разнообразие химического состава термальных вод.

Modeling of the nitrogen rich hot springs formation

Pavlov S.Kh.

Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: spavlov@crust.irk.ru

Chudnenko K.V.

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: chud@igc.irk.ru

ABSTRACT: A quantitative study of the physicochemical interactions in the “water – crystalline rock” system under the formation of nitrogen rich hot springs has been carried out. Using the example of a standard granite sample containing average concentrations of anionic elements and a porphyrite sample in which all these elements are actually determined, the formation of the composition of model solutions by the degree of the hydrogeochemical process is traced. It was established that the amount of cations in the solution is determined by the composition of the initial rock and the composition of the formed solid phases. It is shown that it is precisely the heterogeneity of the chemical composition of the host rocks under specific thermodynamic conditions and at a certain stage of the physicochemical process that determines the diversity of the chemical composition of thermal waters.

ВВЕДЕНИЕ

Азотные термы, которые в отличие от метановых и углекислых, традиционно считаются несложными и получили название акротермы, оказались далеко не простыми. Им уделяют пристальное внимание многие исследователи, как в нашей стране, так и за рубежом. Несмотря на широкое применение современных методов исследований и заметные достижения в этой области, многие вопросы, связанные с происхождением ионно-солевого, микрокомпонентного, изотопного и газового состава азотных термальных вод остаются остро дискуссионными и активно обсуждаются.

Формированию азотных терм в зарубежной печати ежегодно посвящаются многие десятки публикаций. Среди работ, опубликованных в последнее время отечественными исследователями, обращает внимание представительный ряд статей, в которых раскрываются различные стороны жизни гидротерм в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод (Б.С. Архипов, В.В. Кулаков, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев и др.) и в одной из крупнейших в мире провинций азотных терм – Байкальской рифтовой зоне

(Л.В. Замана, Л.М. Плюснин, С.Л. Шварцев и др.). Наиболее важными результатами, полученными при изучении этих структур, являются установление в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод зонального строения гидрогеохимического разреза и выявление экзотического $\text{HCO}_3\text{--F--Na}$ химического типа терм в Байкальской рифтовой зоне.

Существуют два принципиально разных подхода к объяснению формирования состава азотных терм. В одном из них состав современных гидротерм объясняется результатом взаимодействия воды с породами, в другом – для объяснения происхождения ряда компонентов привлекаются глубинные, вплоть до мантийных, восходящие потоки флюидов (И.С. Ломоносов, В.Г. Ткачук и др.). В свою очередь, сторонники первого направления далеко не едины в объяснении результатов взаимодействия воды с породой. Ряд исследователей формирование состава азотных терм тесно увязывают с составом водовмещающих пород (Е.А. Басков, Г.И. Климов, С.Н. Крайнов, Е.В. Посохов, Б.Н. Рыженко, С.Н. Судариков, В.М. Швеиц и др.). В то же время выделяется группа (Л.В. Замана,

А.М. Плюснин, С.Л. Шварцев и др.), представители которой считают, что накопление, так называемых «избыточных», по отношению к средним содержаниям в породе, компонентов в растворе происходит за счет гидрогеохимических процессов в системе «вода–порода». В данной работе предпринята попытка проследить процесс формирования состава азотных терм с помощью количественного изучения физико-химических взаимодействий в системе «вода– кристаллическая порода».

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование проведено методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» (И.К. Карпов, К.В. Чудненко) в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены практически все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс «Селектор» баз термодинамических данных.

Исследовались физико-химические процессы взаимодействия воды со стандартным образцом гранита [2], содержащим кларковые концентрации аниогенных (C, Cl, F, S) элементов [3] и с образцом из дайковых образований регионального распространения в гранитном массиве, представленным альбитизированным плагиоклазовым порфиритом, в котором все эти элементы реально определены [4]. Содержание C, S и F в порфирите соответственно в 3, 4 и 7 раз выше, чем в граните, и лишь концентрация Cl в порфирите чуть ниже его значения в граните.

Моделирование выполнено в системе закрытой к атмосфере в условиях близких к формированию азотных терм [1] при температуре 100°C и давлении 250 бар. Степень протекания гидрогеохимического процесса задавалась путем изменения величины отношения порода/вода (Т/Ж). В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество породы взаимодействующей с водой последовательно увеличивалось с шагом изменения показателя степени взаимодействия равным 0.1 от 10^{-6} до 10^0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате взаимодействия воды, как с гранитом, так и с порфиритом по мере увеличения степени взаимодействия происходит направленное изменение состава и состояний формирующихся растворов. Растет их минерализация, повышается щелочность, увеличиваются вос-

становительные свойства (рис. 1). Однако интенсивность изменения этих характеристик в разных растворах отличается и в определенных интервалах взаимодействия достаточно сильно. На начальных этапах взаимодействия растворы близки по величине минерализации, но в растворе гранита количество растворенных веществ чуть выше, и он обладает существенно меньшими восстановительными свойствами и более высокой кислотностью. С увеличением степени взаимодействия отмечается некоторая флуктуация этих характеристик и затем происходит выход на лидирующие позиции раствора порфирита по величине минерализации, а раствора гранита по интенсивности восстановительных свойств и повышенной щелочности (рис. 1). Значительное преобладание минерализации раствора порфирита над раствором гранита в представительном интервале взаимодействий достигает почти трехкратного превышения. На завершающих этапах взаимодействий характеристики обоих растворов выравниваются на уровне: минерализация – 2.3 г/кг H_2O ; pH = 8.71; Eh = –423 мВ.

Рис. 1. Изменение основных гидрохимических характеристик растворов порфирита и гранита. Минерализация: 1 – порфирит; 2 – гранит. pH: 3 – порфирит; 4 – гранит. Eh: 5 – порфирит; 6 – гранит

Все выраженные отклонения характеристик растворов от направленного поступательного их развития, вплоть до инверсии, строго согласованы между собой и обусловлены появлением и развитием или исчезновением вторичных минеральных образований. Оба раствора имеют натриевый состав, поскольку его геохимическим барьером является альбит, который формируется в данных системах при достаточно высокой степени взаимодействия, в то время как развитие других катионов, особенно щелочных земель, их геохимическими барьерами

остановлено или заторможено на низких уровнях концентраций. Анионный состав модельных растворов, в отличие от катионного, имеет значительные отличия. На начальных этапах взаимодействия в обоих растворах лидируют гидроксильные и гидросиликатные ионы, но в растворе порфирита при этом присутствует еще и гидрокарбонатный ион, содержание которого несколько выше гидросиликатного. Он, разделяя первенство между гидроксильным и гидросиликатными ионами, при достижении минерализации раствора более 40 мг/кг H_2O , становится ведущим и остается таковым до момента появления среди вторичных минералов кальцита, после чего его концентрация начинает уменьшаться. В растворе гранита ведущим все это время является гидросиликатный ион, содержание которого начинает уменьшаться с появлением в твердой фазе альбита. Тем не менее, он продолжает оставаться главным анионом и уступает первенство фторидному, гидрокарбонатному и сульфатному ионам одновременно, лишь на завершающих этапах взаимодействия при величине минерализации раствора, приближающейся к 1000 мг/кг H_2O .

В обоих растворах ход изменения гидроксильных ионов копирует поведение гидросиликатных ионов, но на низком уровне концентраций. В значительных и близких по величине количествах в них содержится кремнекислота в недиссоциированной форме. Следующим по величине анионом в растворе порфирита является фтор. Количество фторапатита, формирующегося почти на всем протяжении взаимодействия, незначительно понижает содержание фтора в растворе, но не изменяет ход его равномерного поступательного накопления. Уменьшение содержания фтора в растворе происходит только на границе появления во вторичных минеральных образованиях флюорита. При величине минерализации раствора порфирита, приближающейся к 250 мг/кг H_2O , содержание сульфатных ионов достигает концентрации фтора, и этот паритет сохраняется до момента начала прекращения поступления фтора в раствор, после чего раствор приобретает сульфатно-гидрокарбонатный, а затем и сульфатный состав.

Поведение гидрокарбонатных, сульфатных и фторидных ионов в обоих растворах имеет похожий характер, но в растворе гранита их содержание в значительном интервале взаимодействий многократно и даже более чем на порядок ниже количества в растворе порфирита. В обоих растворах присутствует незначительное, до 1-7 мг/кг H_2O , содержание гидросульфидных ионов, однако в растворах гранита их содержится больше, и значимые концентрации

появляются на более ранних этапах взаимодействия. Ионы хлора не имеют геохимических барьеров, ведут себя в обоих растворах одинаково и содержание их очень близкое.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенного моделирования показывают, что направленность и активность развития растворов однозначно определяются присутствием и количеством аниогенных элементов в исходной породе. Ранее [7] было показано, что отсутствие в исходной породе аниогенных элементов, приводит к прекращению развития раствора при незначительной величине его минерализации и формированию состава, который не свойственен природным растворам. Накопление в растворах гранита и порфирита гидрокарбонатных, сульфатных, фторидных и хлоридных ионов в значительных интервалах взаимодействий происходит по зависимостям близким к линейным, положение которых на графиках развития компонентов растворов в зависимости от степени взаимодействия воды с породой определяется концентрацией формирующих их элементов в исходной породе. Раствор гранита, содержащего кларковые концентрации аниогенных элементов, минерализация которого соответствует минерализации природных азотных терм, имеет гидросиликатный натриевый состав. Эти расчеты подтверждаются результатами исследований природных азотных терм в представительном ряде работ различных авторов, которые обобщены в [5].

Сопоставление состава модельных растворов с составом природных азотных терм, распространенных в различных регионах мира, показало, что минерализация и состав модельного раствора порфирита соответствуют характеристикам природных гидротерм с высоким содержанием фтора, которые в работе [6] выделены в кульдурский тип. Варианты расчетов модельного раствора, минерализация которых близка минерализации природных терм, конечно, не по всем компонентам состава находят полное соответствие. Тем не менее, почти все компоненты состава модельного раствора системы «вода–порфирит» нашли свои аналоги в природных термах, иногда далеко не при той же величине минерализации. Однако и состав пород, вмещающих конкретные термы, имея определенное сходство по концентрации углерода и особенно фтора, явно отличается содержанием серы и хлора от модельного образца. Тем не менее, общее направление развития гидрогеохимического процесса в системе «вода–порфирит» и в природных термах кульдурского типа практически идентично.

Различия состава модельных растворов и природных терм обусловлены, прежде всего, разным составом модельных образцов и пород, вмещающих природные термы. Большое значение имеют различия давления и температуры на глубине их формирования и на разных этапах движения к местам разгрузки, динамичность природных растворов под действием метеогенных факторов, повышающих уровень их метастабильного состояния, условия отбора проб и время проведения их анализа и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение основных ионов, как в растворе гранита, так и в растворе порфирита, имеет сходный характер, но значительно отличается в количественном выражении. Содержание анионов в растворах распределяется в соответствии с количеством формирующих их аниогенных элементов в составе исходной породы. На этапе проявления геохимических барьеров, ограничивающих развитие анионов, дальнейшее их поведение идентично в обоих растворах. Накопление в растворе больших концентраций анионов, которые формируются элементами, присутствующими в исходной породе на уровне средних (кларковых) содержаний, возможно, но лишь при высокой величине минерализации, редко встречающейся в азотных термах. В породах с кларковыми содержаниями аниогенных летучих формируются термы гидросиликатного натриевого состава, распространение которых установлено в природе при соответствующем методическом подходе. Весьма вероятно, что гидротермы гидросиликатного натриевого состава имеют более широкое распространение, чем это известно на сегодняшний день.

Результаты проведенного моделирования подтверждаются данными многочисленных геологических и геохимических исследований, выполненных на региональном и локальном уровнях. Установлено, что распространение аниогенных элементов в кристаллических породах, в том числе и в гранитах, как в плане, так и в разрезе, имеет высокую степень неоднородности. Таким образом, проведенное исследование однозначно свидетельствует о том, что именно неоднородность химического состава вмещающих пород в конкретных термодинамических условиях и на определенном этапе протекания физико-химического процесса обуславливает разнообразие химического состава термальных вод. Ярким подтверждением этого вывода является распространение азотных терм на площади Байкальской рифтовой зоны, где повышенные концентрации аниогенных элементов отмечаются именно в зонах вторичной

минерализации, которые в свою очередь четко контролируются разломами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: Недра. 1968. – 198 с.
2. Богатиков О.А., Косарева Л.В., Шарков Е.В. Средние химические составы магматических горных пород: Справочник. – М.: Недра, 1987. – 152 с.
3. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
4. Козлова П.С., Рыбалова Э.К. Геологическое положение и особенности петрографического и химического составов верхнепалеозойских интрузивных комплексов среднего течения р. Ангрен (Средняя Азия) // Геология и геохимия гранитных пород. – М.: Наука. 1965. – С. 82–143.
5. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швецов В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Изд. второе, дополненное. Отв. ред. академик Н.П. Лавров. – М.: Центр-ЛитНефтегаз, 2012. – 672 с.
6. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. ред. В.Г. Ткачук. – Новосибирск: Наука, 1974. – 166 с.
7. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» / Геохимия. – 2013. – № 12. – С. 1090–1104.